

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-243247

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 昭和62年(1987)10月23日  
 H 01 M 4/02 D-8424-5H  
 10/40 8424-5H  
 // H 01 M 4/40 2117-5H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 非水系二次電池

⑮特 願 昭61-85454

⑯出 願 昭61(1986)4月14日

⑰発明者 寺 司 和 生 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑰発明者 齋 藤 俊 彦 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑰発明者 古 川 修 弘 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑰出願人 三洋電機株式会社 守口市京阪本通2丁目18番地  
 ⑰代理人 弁理士 西野 卓嗣 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

非水系二次電池

## 2. 特許請求の範囲

① 再充電可能な活物質よりなる正極とリチウムを活物質とする負極とをセパレータを介して巻回した渦巻電極体を備えるものであって、前記負極はリチウムと合金化する金属を一对のリチウム板で挟持したものでよりなることを特徴とする非水系二次電池。

② リチウムと合金化する金属内に、リチウムと合金化しない金属を介在してなる特許請求の範囲第①項記載の非水系二次電池。

③ リチウムと合金化する金属がアルミニウム、マグネシウム、亜鉛、スズ或いは鉛の群から選ばれたものである特許請求の範囲第①項若しくは第②項記載の非水系二次電池。

④ リチウムと合金化しない金属がステンレス、チタン、モリブデン或いはニッケルの群から選ばれたものである特許請求の範囲第②項記載の非水

系二次電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明は三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、チタン或いはニオブの硫化物などの再充電可能な活物質よりなる正極と、リチウムを活物質とする負極とを備えた非水系二次電池に関するものである。

## (ロ) 従来の技術

この種二次電池は放電時に負極活物質であるリチウムがイオンとなって溶解し、充電時にその逆反応で負極上に金属リチウムとして電析する反応であるが、電析リチウムは樹枝状に成長する傾向があり最終的に正極に達して内部短絡を引起すという問題がある。

このような不都合に対処するため、例えば特開昭52-5423号公報に開示されているリチウム-アルミニウム合金のようにリチウム合金を負極活物質とすることが提案されている。リチウムと合金を形成する金属としてはアルミニウムの他

にマグネシウム、亜鉛、スズ、鉛などが挙げられる。リチウム合金の利点は次述の如くである。即ち、リチウム単独の場合にはリチウムがイオンとなって溶出すると負極表面が凹凸状となり、その後の充電の際、リチウムが凸部に集中的に電析して樹枝状に成長するのに対し、リチウム-アルミニウム合金の場合には充電時にリチウムが負極の基体となるアルミニウムと合金を形成するように復元するためリチウムの樹枝状成長が抑制されるためである。

ところがこれらの合金は一般にリチウム粉末と、このリチウムと合金化する金属粉末とを混合したのち熱処理して得られるものであってその結着性はそれほど強固ではない。従ってリチウム合金板を負極として渦巻電極体に適用する場合、薄いシート状のリチウム合金負極を得ることは困難である。

#### ㍑ 発明が解決しようとする問題点

本発明はリチウムの樹枝状成長が抑制でき、且薄いシート状に形成しうる負極構造を提案する

(2)で挟持し圧着したものである。

ここで単位体積当りの容量はリチウムが2060 mAh/CC、アルミニウムが2680 mAh/CCであり、よって上記構成の場合における単位面積当りの容量は、

$$\text{リチウム板} = 41.2 \text{ mAh/cm}^2 \quad (0.1 \text{ mm} \times 2 \text{ 枚} \times 2060 \text{ mAh/CC})$$

$$\text{アルミニウム板} = 53.6 \text{ mAh/cm}^2 \quad (0.2 \text{ mm} \times 1 \text{ 枚} \times 2680 \text{ mAh/CC})$$

となり、リチウムとアルミニウムとの合金が100%進行したと仮定してもアルミニウムの未反応部分が若干残存し、この未反応部分が集電部として作用する。

正極：活物質としての二酸化チタンに、導電剤としてのアセチレンブラック及び結着剤としてのフツ素樹脂粉末を重量比で80:10:10の割合で混合したものを集電体としてのステンレス製パンテング板を中央にしてローラーにより圧延した後所定寸法に裁断したものである。

第2図は上記正負極を用いて組立てた円筒型非

ことを目的とする。

#### ㍑ 問題点を解決するための手段

負極としてリチウムと合金化する金属を一对のリチウム板で挟持したものをを用いる。尚、上述のリチウムと合金化する金属内に、リチウムと合金化しない金属を介在させるとさらに好ましい。

#### ㍑ 作用

本発明によると、負極は薄いシート状に形成しうる一对のリチウム板によって、リチウムと同様に薄いシート状に形成しうるリチウムと合金化する金属を挟持した構造であるため薄いシート状の負極を得ることができる。

又、リチウム板とリチウムと合金化する金属との接合面にリチウム合金が形成されるため前述せる従来技術と同様の充放電反応形態を示しリチウムの樹枝状成長が抑制される。

#### ㍑ 実施例

##### 実施例1

負極：第1図に示す如く厚み0.2mmのアルミニウム板(1)を、厚み0.1mmの一对のリチウム板

水系二次電池を示し、負極(4)と正極(5)とをポリプロピレン不織布よりなるセパレータ(6)を介して巻回した渦巻電極体が負極端子兼用の外装缶(7)内に収納されている。(8)は絶縁パッキング(9)を介して外装缶(7)の開口部に装着されている正極端子兼用のキャップである。そして負極(4)はリード板(10)を介して外装缶(7)に接続され、又正極(5)はリード板(11)を介してキャップ(8)に接続されている。尚、電解液としてはプロピレンカーボネートと1,2ジメトキシエタンとの等容積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1モル/l溶解したものをを用いた。この本発明電池を(A1)とする。

##### 実施例2

負極：第3図に示す如くステンレス板(3)を一对のアルミニウム板(1)の間に介在させた厚み0.25mmのクラッド材を、厚み0.1mmの一对のリチウム板(2)を挟持し圧着したものである。

以下は実施例1と同様の本発明電池(A2)を作製した。この実施例の場合、リチウムと合金化しないステンレス板が集電体として作用する。

## 比較例

負極：リチウム板単独で用いることを除いて他は実施例1と同様の比較電池Bを作成した。

第4図はこれら電池の充放電サイクル特性図を示し、サイクル条件は充電電流50mAで充電終止電圧4.0V、放電電流50mAで放電終止電圧1.5Vとした。

第4図より本発明電池(A1)(A2)は比較電池Bに比して充放電サイクル特性が飛躍的に向上しているのがわかる。

この理由を考察するに、比較電池Bの場合は負極がリチウム単独で構成されているため薄いシート状にすることができ渦巻電極体を形成することができるものの冒頭で述べたように電析リチウムが樹枝状に成長して内部短絡を起すためである。

これに対して、本発明による負極は薄いシート状に形成しうる一対のリチウム板によって、リチウムと同様に薄いシート状に形成しうるリチウムと合金化する金属を挟持した構造であるため薄いシート状の負極が得られ渦巻電極体を形成できる

大に資するところ極めて大である。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第3図は本発明に係り、第1図は本発明電池に用いた一実施例における負極板の要部拡大断面斜視図、第2図は本発明電池の縦断面図、第3図は他の実施例における負極板の要部拡大断面斜視図を示し、第4図は電池の充放電サイクル特性図である。

(1)…アルミニウム板、(2)…リチウム板、(3)…ステンレス板、(4)(4')…負極、(5)…正極、(6)…セパレータ、(7)…負極端子兼用の外装缶、(8)…正極端子兼用のキャップ、(9)…絶縁パッキング、(A1)(A2)…本発明電池、B…比較電池。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 井理士 西 野 卓 嗣(外1名)

と共に、リチウム板とリチウムと合金化する金属との接合面にリチウム合金が形成されるためリチウムの樹枝状成長が抑制されることに起因する。

尚、実施例2における電池(A2)に用いた負極のように、負極の中心部にリチウムと合金化しない金属を集電体として用いれば充放電反応に影響を受けず金属として残存するため良好な集電効果を保持でき、その結果として電池(A1)よりも優れたサイクル特性を得ることができる。

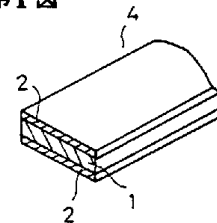
又、リチウムと合金化する金属としては実施例で示したアルミニウム以外にマグネシウム、亜鉛、スズ或いは鉛なども用いることができる。

更に、リチウムと合金化しない金属としては実施例で示したステンレス以外にチタン、モリブデン或いはニッケルなども用いることができる。

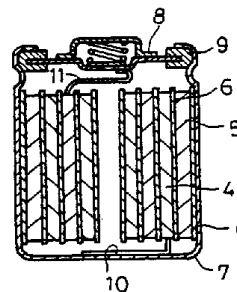
## (D) 発明の効果

上述した如く、本発明によればリチウムを活性物質とする負極を用いた渦巻電極体を備える非水系二次電池の充放電サイクル特性を飛躍的に改善することができる<sup>も</sup>のであり、この種電池の用途拡

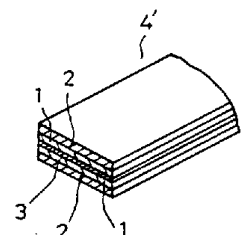
第1図



第2図



第3図



第4図

